

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	甲 第	号
------	---	-----	---

氏 名 王 阿 里 (WANG Ali)

論 文 題 目 Synthesis of Functional Triptycene Based Ligands
and the Physical Properties of Their Supramolecular Structures

(機能性トリプチセン配位子の合成とその超分子構造の物性)

論文審査担当者

主 査	名古屋大学大学院理学研究科	教授	理学博士	阿波賀 邦夫
委 員	名古屋大学物質科学国際研究センター	教授	博士(工学)	菱川 明栄
委 員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所			
		教授	博士(工学)	柳井 毅
委 員	エジンバラ大学化学科	教授	PhD	Neil Robertson

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

C3 対称性をもつ π 共役分子の多くは、その C3 軸が π 平面と垂直であり、 π 積層が 1 次元的であるという理由で、分子の C3 対称が結晶構造に反映されることはほとんどない。トリプチセンは、3 枚の π 共役平面がプロペラ形状をつくる強直な分子で、その C3 軸は π 平面と平行である。したがって、トリプチセン誘導体が π - π 分子間相互作用から理想的な 2 次元ハニカム構造を形成する例が、近年報告されている。本研究では、このような超分子構造やポーラス構造をより合理的につくりあげるため、2 種類の配位子部位をもつトリプチセン誘導体の合成を行った。

第 2 章では、金属ジチオレン錯体が超伝導をはじめとする様々な物性を生み出してきたことを踏まえ、ジチオレン部位をもつトリプチセン誘導体 (tritycene-2,3,6,7,14,15-hexakis(thiolate)) の合成を目指した。そのジチオール体は不安定であると予想されたため、この部位をシアノエチル基で保護した分子を設計し、これを合成した。この分子の単結晶結晶構造解析を行ったところ、保護基の脱離が期待される分子構造と共に、2 種類の π 積層からなる 1 次元的な結晶構造を見出した。この分子を $[M(2,2'\text{-bipyridine})Cl_2]$ ($M=Ni, Pt$) と反応させたところ、期待度通りに保護基が外れ、3 核ジチオレン錯体が得られることを、質量分析や UV-Vis-NIR 分光などによって確認した。これらの単結晶は得られなかったが、Ni 錯体について磁気測定を行ったところ、Ni(II) の 5 あるいは 6 配位構造による $S=1$ 基底状態が示唆され、さらにブロッキング温度 (~ 3.5 K) 以下で磁化曲線にヒステリシスが現れる単分子磁石的な挙動が見られ、この分子の特異性が明らかとなった。

第 3 章では、トリプチセン骨格による水素結合有機構造体 (HOF) の作製を目的として、イミダゾール部位をトリプチセンに付加した分子の合成を目指した。3 段階の反応で 2 種類の化合物 (imidazole (**1**) および 2-methylimidazole (**2**) 誘導体) の合成を達成した。**1** については、これをリン酸溶液から再結晶することによって $1 \cdot 4H_3PO_4$ なる組成の単結晶を得た。また **2** についてはジエチルエーテル溶液から再結晶して $2 \cdot Et_2O$ 結晶を得た。 $1 \cdot 4H_3PO_4$ 結晶ではトリプチセン分子が複雑に絡み合っつくる 1 次元鎖を水素結合ネットワークが完全に取り巻くような構造が見られ、 $2 \cdot Et_2O$ 結晶ではトリプチセン分子の 2 次元ネットワーク間を水素結合が架橋するような構造が見られた。トリプチセン分子の積層はナノ空孔をつくりやすいと考えられるが、これが水素結合に由来する超構造を生み出したもの推察される。 $1 \cdot 4H_3PO_4$ について、湿度 95% の環境下でプロトン伝導度を調べたところ、 $80^\circ C$ で 10^{-4} S/cm 程度の高い値が得られた。また活性化エネルギーは 0.68 eV 程度で、Grotthuss 機構と vehicle 機構の中間的なものであることが示唆された。

以上、本研究では、2 種類の配位機能をもつ新規トリプチセン誘導体の合成を実現し、単分子磁石やプロトン伝導性など、将来の機能開拓につながる成果が得られた。申請者はトリプチセンの配位化学を発展させ、博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。